

This Page Is Inserted by IFW Operations
and is not a part of the Official Record

BEST AVAILABLE IMAGES

Defective images within this document are accurate representation of
The original documents submitted by the applicant.

Defects in the images may include (but are not limited to):

- BLACK BORDERS
- TEXT CUT OFF AT TOP, BOTTOM OR SIDES
- FADED TEXT
- ILLEGIBLE TEXT
- SKEWED/SLANTED IMAGES
- COLORED PHOTOS
- BLACK OR VERY BLACK AND WHITE DARK PHOTOS
- GRAY SCALE DOCUMENTS

IMAGES ARE BEST AVAILABLE COPY.

**As rescanning documents *will not* correct images,
please do not report the images to the
Image Problem Mailbox.**

DialogIP

Obtaining xanthan of high viscosifying power - by fermenting carbohydrate(s) with xanthomonas bacteria, by briefly heating the broth obtd. at specified pH before isolating xanthan

Patent Assignee: SANOFI ELF BIO IND

Inventors: EYSSAUTIER B

Patent Family

| Patent Number | Kind | Date | Application Number | Kind | Date | Week | Type |
|---------------|------|----------|--------------------|------|----------|--------|------|
| FR 2606423 | A | 19880513 | FR 8615614 | A | 19861107 | 198826 | B |

Priority Applications (Number Kind Date): FR 8615614 A (19861107)

Patent Details

| Patent | Kind | Language | Page | Main IPC | Filing Notes |
|------------|------|----------|------|----------|--------------|
| FR 2606423 | A | | 10 | | |

Abstract:

FR 2606423 A

Process for obtaining a xanthan of high thickening and viscosifying power by culture on carbohydrates of a bacterium of the Xanthomonas species and thermal treatment in situ of the polysaccharide obtd is characterised in that, at the end of the fermentation in a culture medium whose pH has been adjusted to 6.8-7.5, the medium is rapidly heated to 105-120 deg C and maintained at that temp for 30 sec. to 8 min.

The final heating is pref. to 107-115 deg C for 2-4 min. The required brief final heating can be obtd by passing the medium down narrow heat exchanger tubes immersed in a bath at suitable temp., e.g. down a UHT heat exchanger as used in the dairy industry. The culture is pref. one of Xanthomonas campestris. The xanthan required is finally isolated by pptn. of the fermentation broth with isopropanol, and filtering the ppte.

USE - The xanthan prepd. may be used for thickening nutritional formulations (esp milky preparations) and in enhanced oil recovery.

0/0

Derwent World Patents Index

© 2001 Derwent Information Ltd. All rights reserved.

Dialog® File Number 351 Accession Number 7543271

①9 RÉPUBLIQUE FRANÇAISE
—
INSTITUT NATIONAL
DE LA PROPRIÉTÉ INDUSTRIELLE
—
PARIS
—

①1 N° de publication :
(à n'utiliser que pour les
commandes de reproduction)

2 606 423

②1 N° d'enregistrement national :

86 15614

⑤1 Int Cl⁴ : C 12 P 19/06; A 23 B 1/04; C 08 B 37/00;
E 21 B 43/22, 43/20 // (C 12 P 19/06, C 12 R 1:64).

⑫

DEMANDE DE BREVET D'INVENTION

A1

②2 Date de dépôt : 7 novembre 1986.

③0 Priorité :

④3 Date de la mise à disposition du public de la
demande : BOPI « Brevets » n° 19 du 13 mai 1988.

⑥0 Références à d'autres documents nationaux appa-
rentés :

⑦1 Demandeur(s) : *SANOFI ELF BIO INDUSTRIES, Société
Anonyme. — FR.*

⑦2 Inventeur(s) : Bruno Eyssautier.

⑦3 Titulaire(s) :

⑦4 Mandataire(s) : Cabinet Beau de Loménie.

⑤4 Procédé d'obtention d'un xanthane à fort pouvoir épaississant, et applications de ce xanthane.

⑤7 Ce procédé d'obtention d'une gomme xanthane à fort
pouvoir épaississant des milieux aqueux consiste à chauffer
rapidement le bouillon final de fermentation sur hydrates de
carbone d'une bactérie du genre *Xanthomonas*.

Le chauffage du milieu a lieu à un pH voisin de la neutralité,
à une température comprise entre 105 °C et 120 °C pour 30
secondes à 8 minutes avant d'isoler le xanthane.

FR 2 606 423 - A1

Procédé d'obtention d'un xanthane à fort pouvoir épaississant et applications de ce xanthane.

La présente invention concerne un procédé d'obtention
5 d'une gomme xanthane, dont les solutions aqueuses ont une viscosité
particulièrement élevée. Le xanthane est un hétéropolysaccharide
produit par l'action de bactéries du genre Xanthomonas sur des
hydrates de carbone, et dont le pouvoir épaississant et viscosifiant
est mis à profit pour la récupération de l'huile à partir des for-
10 mations pétrolières souterraines ou dans le domaine alimentaire,
notamment pour donner de la tenue aux préparations lactées ou autres.

On sait qu'un certain nombre d'espèces de ces bactéries
du genre Xanthomonas cultivées dans des milieux contenant un hydrate
de carbone, tel que le lactose, le saccharose, le fructose, le
15 glucose ou un amidon, produisent un hétéropolysaccharide de masse
moléculaire supérieure à 1 000 000 et de structure régulière. La
molécule est composée d'une chaîne constituée d'unités B-D-glucose
liées en 1,4 ; un glucose sur deux porte une substitution trisaccha-
ridique constituée d'un mannose, d'un acide glucuronique puis d'un
20 mannose terminal ; le mannose terminal peut former un acétal avec
l'acide pyruvique, tandis que l'autre mannose peut être acétylé.

A la fin de la fermentation, le xanthane est isolé
du milieu, en général après destruction des bactéries par la
chaleur, par précipitation à l'aide d'un alcool, tel que l'alcool
25 isopropylique ou par un sel d'ammonium.

On a cherché, dans le passé, à améliorer les propriétés
rhéologiques naturelles du xanthane obtenu par fermentation et
différentes solutions ont été proposées.

Dans le brevet FR 1 575 756, il est indiqué que le
30 chauffage, à une température comprise entre 80°C et 130°C, du milieu
de fermentation au pH auquel il se trouve en fin de fermentation,
c'est-à-dire entre 6,3 et 6,9, et pendant 10 à 120 minutes améliore
la viscosité des solutions du xanthane obtenu ; toutefois, de
l'étude des tableaux II, III, IV, il ressort que l'utilisation d'une
35 température supérieure à 105°C est plutôt désavantageuse, surtout

lorsque l'on chauffe plus de 10 minutes.

Dans le brevet FR-A 2 318 926, l'augmentation de la viscosité aqueuse des solutions de gomme xanthane est obtenue en modifiant les conditions classiques de la pasteurisation mise en oeuvre pour détruire les bactéries en fin de fermentation. Au lieu
5 de chauffer entre 90,6 °C et 96,1°C pendant 1 à 3 minutes le milieu de culture final qui est à un pH de 6 à 7, on chauffe à une température comprise entre 99°C et 104,4°C et pendant 1 à 5 minutes ; toutefois, des résultats expérimentaux cités dans ce brevet, on
10 déduit que la température la plus favorable est voisine de 99°C : la viscosité des solutions de saumure est alors maximale ; elle est inférieure lorsque l'on pasteurise vers 105°C, même un très court moment (1 minute).

D'autres procédés utilisent un chauffage du milieu à
15 des pH acides, compris entre 3,5 et 6,2, comme dans FR-A 2 551 070 ou au contraire très basique, supérieur à 11. La mise en oeuvre de ces procédés est délicate, car on sait que par chauffage en milieu acide à une température supérieure à 100°C, le xanthane se dépolymérise tandis qu'en milieu alcalin, il y a désacétylation. Enfin,
20 certaines méthodes impliquent un chauffage du milieu de fermentation après addition de différentes substances, telles qu'alcools, phénols, agents tensio-actifs non ioniques ou encore en présence de sel, comme dans FR-A 2 330 697.

On a maintenant trouvé qu'on pouvait chauffer le
25 milieu final de culture, à un pH voisin de la neutralité, pendant des temps très courts, jusqu'à 120°C sans désacétylation et dépolymérisation et que l'on obtenait ainsi un xanthane à fort pouvoir viscosifiant des solutions aqueuses.

La présente invention concerne donc un procédé
30 d'obtention de gomme xanthane par culture sur hydrates de carbone de bactéries du genre Xanthomonas, qui consiste à porter le bouillon de fermentation final, dont le pH est voisin de la neutralité, à une température comprise entre 105°C et 120°C pendant 30 secondes à 8 minutes. On préfère une température comprise entre 107°C et
35 115°C.

La mise en température du milieu doit être rapide, pour que le xanthane ne commence pas à se transformer lors d'un maintien prolongé à des températures supérieures à la température ambiante mais inférieures à celles convenant au traitement. Dans le cas du traitement de volumes importants de bouillon de culture, on n'effectuera donc pas le chauffage de la masse fermentée dans sa totalité mais sur des parties de volume tel que l'élévation de température soit pratiquement immédiate en tous ces points. Par exemple, on pourra faire circuler en continu le bouillon de culture dans des échangeurs thermiques de faible diamètre, baignant sur une faible longueur dans des bains portés à la température choisie pour le traitement. Un type d'échangeur convenant est celui de type UHT (Ultra Haute Température), utilisé dans l'industrie laitière.

La durée du chauffage peut être adaptée à la température de traitement choisie, pour avoir une amélioration optimale de la viscosité. En cas de chauffage prolongé, ou si l'on opère à plus de 120°C environ, la molécule de xanthane se dégrade et la viscosité des solutions aqueuses des polysaccharides, ainsi traitées, diminue rapidement.

Il est important que le traitement thermique selon l'invention ait lieu à un pH voisin de la neutralité, compris entre 6,8 et 7,5 et de préférence entre 6,9 et 7,2.

De nombreuses conditions de fermentation ont été décrites et peuvent être mises en oeuvre pour obtenir le milieu final de culture qui sera soumis au procédé de traitement de l'invention.

Le xanthane obtenu peut alors être isolé par précipitation du bouillon de fermentation, ayant subi la thermisation avec de l'isopropanol et filtration du précipité.

Dans les exemples qui suivent, on a utilisé un milieu de fermentation aqueux contenant de 10 à 60 g/l d'un hydrate de carbone ou d'un mélange de ceux-ci, une source d'azote minéral ou de préférence organique telle que de la caséine hydrolysée, des extraits de levure ou des fractions solubles de distillerie, en une quantité correspondant à une concentration d'azote de 0,1 à 1 g/l,

ainsi que des oligo-éléments, et des électrolytes tels que le sulfate de magnésium et le phosphate dipotassique, habituellement à une concentration comprise entre 0,5 g/l et 2 g/l.

La fermentation a eu lieu à une température de 28°C environ, sous agitation. On a inoculé un milieu de culture tel que précédemment décrit avec 1 à 10 % (en volume) d'une préculture de Xanthomonas campestris, qui contient 10^9 bactéries par ml. Le pH du milieu a été maintenu au voisinage de la neutralité par addition d'une solution concentrée de soude ; il fallait généralement environ 60 heures pour que tous les hydrates de carbone soient transformés ; le traitement thermique de l'invention n'a été appliqué qu'après la fin de la fermentation.

Dans ce qui suit, on décrit des exemples du procédé de l'invention ; les propriétés viscosifiantes et épaississantes des produits ainsi obtenus sont indiquées.

Comme lors de la récupération assistée des hydrocarbures, on injecte dans les sols des solutions aqueuses salines de biopolymères de concentrations comprises entre 200 et 1 000 ppm, la mesure de la viscosité a été effectuée pour des solutions aqueuses contenant 3 % (p/v) de NaCl et 750 ppm du xanthane à étudier.

Dans les applications alimentaires, la gomme xanthane est utilisée pour son pouvoir épaississant dans des formulations complexes, à des concentrations pouvant aller jusqu'à 1 % ; comme il est apparu que la mesure de viscosité d'une solution aqueuse de NaCl (1 % p/v) contenant 0,2 % du xanthane à étudier était représentative du pouvoir épaississant de ce polysaccharide pour diverses formulations, une autre série de mesures a été faite dans ces conditions.

Les viscosités ont été mesurées, de façon classique, avec un viscosimètre Brookfield de type LVT muni du disque n° 1 et pour une vitesse de 30 tours/minute, à une température de 20°C. Pour la mesure des viscosités des solutions ayant une concentration de 750 ppm, on utilise le même appareil muni d'un adaptateur UL pour une vitesse de 6 tours/minute.

Le traitement thermique a été effectué dans un échangeur à plaques comprenant : une partie préchauffage à contre-courant d'eau chaude, une partie échange avec le ferment thermisé qui amène le bouillon à environ 75°C, et une partie chauffage à l'eau sur-
5 chauffée pour amener à la température de traitement voulue.

L'ensemble de la montée en température est réalisée en général en moins de 1 minute ; ensuite, le bouillon circule dans une boucle dite de chambrage où la température ne varie plus. On peut monter différentes boucles de chambrage avec des volumes différents, ce
10 qui permet de faire varier les temps de maintien à la température voulue. Le ferment à la sortie de cette boucle repasse dans l'échangeur, dans lequel il cède ses calories au ferment qui rentre, ce qui descend sa température vers 80°C en moins de 30 secondes. Le ferment à 80°C est alors mélangé en continu avec deux volumes d'al-
15 cool isopropylique pour précipiter la gomme de xanthane. Le précipité obtenu est lavé par l'alcool isopropylique puis séché sous vide et broyé pour obtenir le xanthane sous forme de poudre.

EXEMPLE 1

Des échantillons d'un bouillon de fermentation de
20 Xanthomonas campestris contenant 22 g/l de glucose sont chauffés pendant une minute à différentes températures comprises entre 60°C et 120°C. Le pH du bouillon avant chauffage est de 7,2.

Les résultats des mesures de viscosité, effectuées sur des solutions aqueuses à 750 ppm de xanthane et 3 % de NaCl
25 figurent dans le tableau I, colonne a ; ceux obtenus avec des solutions aqueuses de NaCl (1 % p/v) contenant 0,2 % de xanthane dans le tableau I colonne b.

TABLEAU I

| 5 | Température de thermisation (°C) | Viscosité en Pa.s x 10 ⁻³ | |
|----|-------------------------------------|---|-----------|
| | | a (750 ppm) | b (0,2 %) |
| | Sans | 20 | 102 |
| | 60 | 22 | 106 |
| 10 | 80 | 25 | 118 |
| | 90 | 27 | 132 |
| | 100 | 29 | 138 |
| | 105 | 33 | 146 |
| | 110 | 35 | 166 |
| 15 | 120 | 34 | 170 |
| | 130 | 25 | 132 |

EXEMPLE 2

20 Un bouillon de fermentation, dont le pH est 6,9 et contenant 26 g/l de xanthane résultant de la fermentation d'un milieu contenant initialement 37 g/l de glucose est chauffé pendant 4 minutes. Les résultats figurent dans le tableau II (mêmes conditions qu'à l'exemple 1).

TABLEAU II

| Température de thermisation (°C) | Viscosité en Pa.s x 10 ⁻³ | |
|-------------------------------------|---|-----|
| | a | b |
| Sans | 22 | 112 |
| 60 | 20 | 118 |
| 80 | 24 | 125 |
| 90 | 28 | 140 |
| 105 | 36 | 175 |
| 110 | 39 | 180 |
| 120 | 33 | 165 |
| 130 | 20 | 110 |

EXEMPLE 3

Le traitement thermique est effectué à 105, 110 et 115°C, pendant des temps compris entre 2 min. et 10 min.

On utilise un bouillon de fermentation contenant 23 g/l de xanthane, obtenu à partir de 33 g/l de glucose ; son pH est de 7,1.

La viscosité des solutions aqueuses à 0,2 %, en présence de 1 g/l de NaCl figure dans le tableau III.

TABLEAU III

| Durée de la thermisation | Température de thermisation | | |
|-----------------------------|---|---|---|
| | T = 105°C | T = 110°C | T = 115°C |
| | Viscosité en Pa.s x 10 ⁻³ | Viscosité en Pa.s x 10 ⁻³ | Viscosité en Pa.s x 10 ⁻³ |
| 0 | 132 | 132 | 132 |
| 1 | | 176 | |
| 2 | 150 | 188 | 190 |
| 4 | 168 | 192 | 180 |
| 6 | 172 | 176 | 174 |
| 8 | 160 | 164 | 162 |
| 10 | 132 | 148 | 144 |

On constate que le temps de chauffage doit être d'autant plus court que la température est plus élevée, et que la température la plus faible (105°C) ne permet pas d'atteindre la viscosité optimale.

EXEMPLE 4

Des échantillons du bouillon de fermentation, dont le traitement correspond à celui décrit à l'exemple 3, contenant 23 g/l de xanthane, sont acidifiés par addition d'acide sulfurique ou alcalinisés par addition d'une solution aqueuse concentrée de NaOH.

On chauffe ces échantillons pendant 3 minutes à 110°C. On mesure la viscosité dans les mêmes conditions qu'à l'exemple 3 ; les résultats figurent dans le tableau IV.

TABLEAU IV

| | | |
|----|-----|--------------------------------------|
| 5 | pH | Viscosité en Pa.s x 10 ⁻³ |
| | 5,5 | 90 |
| | 6,5 | 130 |
| 10 | 6,9 | 160 |
| | 7,1 | 162 |
| | 7,5 | 158 |
| | 8,0 | 136 |
| 15 | 8,5 | 118 |

REVENDICATIONS

1. Procédé d'obtention d'un xanthane à fort pouvoir épaississant et viscosifiant par culture sur hydrates de carbone d'une bactérie du genre Xanthomonas et traitement thermique du polysaccharide obtenu in situ, caractérisé en ce que l'on porte
5 à la fin de la fermentation le bouillon de culture dont le pH est ajusté entre 6,8 et 7,5, rapidement à une température comprise entre 105°C et 120°C et qu'on l'y maintient pendant 30 secondes à 8 minutes.
2. Procédé selon la revendication 1, caractérisé en ce
10 que l'on chauffe entre 107°C et 115°C et pendant 2 à 4 minutes.
3. Procédé selon l'une des revendications 1 ou 2, caractérisé en ce que le pH est compris entre 6,9 et 7,2.
4. Procédé selon l'une des revendications précédentes, caractérisé en ce qu'on isole le xanthane à partir d'une culture
15 de Xanthomonas campestris par précipitation du bouillon de fermentation ayant subi la thermisation avec de l'isopropanol et filtration du précipité.
5. Utilisation du xanthane préparé selon l'une des revendications 1 à 4 pour l'épaississement de formulations alimentaires.
20
6. Utilisation du xanthane préparé selon l'une des revendications 1 à 4 pour la récupération assistée du pétrole.